

姚慧敏, 陆天启, 钟奕昕, 等. 中国西沙海域永兴岛—七连屿海域鱼体内有机污染物含量特征与来源解析及风险评价[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 152-165. DOI: 10.15898/j.ykcs.202304280057.

YAO Huimin, LU Tianqi, ZHONG Yixin, et al. Concentration and Distribution of Organic Pollutants in Fish of Yongxing and Qilianyu Islands, Xisha, China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 152-165. DOI: 10.15898/j.ykcs.202304280057.

中国西沙海域永兴岛—七连屿海域鱼体内有机污染物含量特征与来源解析及风险评价

姚慧敏^{1,2}, 陆天启¹, 钟奕昕², 寻看雨², 颜巧丽², 黄磊^{1*}

(1. 中国地质调查局广州海洋地质调查局三亚南海地质研究所, 海南 三亚 572025;

2. 中国地质调查局长沙自然资源综合调查中心, 湖南 长沙 410600)

摘要: 环境中的有机污染物对生态系统和人类健康产生严重威胁。有机污染物在全球海域鱼体内普遍检出, 且长期食用会对人类造成一定的健康风险。为研究中国西沙海域鱼体内有机污染物污染情况、来源及生态风险, 本文利用气相色谱-质谱法(GC-MS)分析测定了永兴岛和七连屿鱼体内有机氯农药(OCPs)、多环芳烃(PAHs)和多氯联苯(PCBs)的含量, 采集了包括蜂巢石斑鱼、红裸颊鲷、黑身蓝子鱼在内的17种鱼类共50条。结果表明: 鱼体内OCPs、PAHs和PCBs的总含量均值范围分别为2.23~91.57ng/g ww、2.11~31.70ng/g ww和1.55~54.04ng/g ww, 平均值分别为32.50ng/g ww、17.29ng/g ww和18.79ng/g ww, 中位数分别为16.92ng/g ww、13.34ng/g ww和7.61ng/g ww。双对氯苯基三氯乙烷(DDTs)类农药在美欧沿海鱼体内的含量分别为0.65~107.6ng/g ww和763~5357ng/g lw, 中国浙江沿海水域鱼体内PAHs含量为10.4~140ng/g ww, 地中海、意大利沿海和美国查尔斯顿港口采集的鱼体内PCBs含量分别为1234~12327ng/g lw、56.8~4791ng/g lw和5.02~232.20ng/g ww, 研究区DDTs和PAHs含量水平处于全球海域的低端, 推测由于研究区远离污染源。利用DDTs/[双对氯苯基二氯乙烯(DDE)+双对氯苯基二氯乙烷(DDD)]比值来判断DDTs的来源, 研究区50%鱼体内DDTs/(DDE+DDD)>1, 表明中国西沙海域有部分新近输入的DDTs, 研究区沉积物来源为陆源, 推测中国西沙海域DDTs为陆源DDTs和永兴岛农业活动的综合作用。利用蒽(ANT)/[ANT+菲(PHE)]比值>0.1或该比值<0.1来判断PAHs的来源是燃烧源还是石油源, 研究区88%鱼体内ANT/(ANT+PHE)>0.1, 表明PAHs来源于化石燃料燃烧。风险评价结果显示, 鱼体内OCPs和PCBs生态风险低。

关键词: 中国西沙海域; 海鱼; 有机污染物; 气相色谱-质谱法; 含量特征; 来源解析; 生态评价

要点:

(1) 中国西沙海域鱼体内有机污染物浓度较低。

(2) 永兴岛七连屿海域鱼体内OCPs部分源自新近输入, PAHs主要来自燃烧源, PCBs可能与局部工业活动相关。

(3) OCPs和PCBs可能不会造成生态风险, 仅污色鹦嘴鱼等少量鱼体内的PAHs终身癌症风险指数(ILCR)超出美国环保署限值。

中图分类号: X592; X820.4

文献标识码: A

收稿日期: 2023-04-28; 修回日期: 2024-01-06; 接受日期: 2024-01-16

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目(DD20190209, DD20230479, DD20221725)

第一作者: 姚慧敏, 硕士, 工程师, 主要从事地球化学、生态环境污染研究。E-mail: yhuimin1995@163.com。

通信作者: 黄磊, 博士, 正高级工程师, 主要从事水文地球化学、海岸带环境地质研究。E-mail: lei841004@163.com。

有机污染物具有致癌、致畸、致突变和损害神经和生殖系统的危害^[1-3],且具有生物积蓄性、持久性、远距离迁移性等特性^[4-6],严重威胁人类健康和社会可持续发展。该类物质虽已禁用多年,但在中美近海、南极和深渊生物体内仍能普遍检出^[7-13]。为减少和预防有机污染物污染,国际社会于 2001 年签订《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,2017 年增加了 16 种新型有机污染物。中国国务院办公厅于 2022 年公布《新污染物治理行动方案》,对重点管控新污染物实施严格的环境风险管控措施;生态环境部等六部门 2023 年公布《重点管控新污染物清单》,仍然将有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 列入其中。可见,有机污染物因其对人类和生态环境的持久危害仍然受到全世界广泛关注。海洋是多种有机污染物的汇^[14-17],海水中的有机污染物含量水平在 pg/L ~ ng/L 之间^[18-20],尽管在海水中的含量很低,但因其高亲脂性和低生物代谢性^[5],可通过水相暴露和食物链传递富集于海洋生物体内,进而影响人类健康。据联合国粮农组织统计,中国南海渔获量约占全球总量的 12%,是沿海国约 3 亿人口的重要蛋白质来源 (https://m.thepaper.cn/baijiahao_24290238)。因此,迫切需要研究有机污染物对海洋生物体的暴露风险。

在中国沿海和中国南海、地中海、意大利沿海、印度沿海、太平洋北部、美国东部沿海、南极等海域鱼体内均发现有机污染物^[6,8-9,11,16,21-27],除南极其含量在 pg/g 数量级外,在其余海域的含量水平平均值在 ng/g 数量级。Hao 等^[27]对中国南海北部 6 个采样点采集 45 条金线鱼 (*Nemipterus virgatus*),调查其中多溴二苯醚 (PBDEs)、双对氯苯基三氯乙烷 (DDTs) 和 PCBs 的地理分布特征, PBDEs、DDTs 和 PCBs 含量范围分别为 1.3 ~ 36.0ng/g(脂重)、2.3 ~ 76.5ng/g(脂重)、8.3 ~ 228ng/g(脂重), DDTs 来源分析表明中国南海北部可能有新输入 DDTs,认为食用金线鱼可能不会对沿海居民造成生态风险。Fair 等^[7]对美国查尔斯顿港口及其支流水域鱼体内的 OCPs、PCBs 和 PBDEs 进行检测, PCBs 含量范围为 5.02 ~ 232.20ng/g(湿重),鱼体内 PCBs 可能对人类造成癌症风险,需限制食用。Hardell 等^[26]对太平洋北部的阿拉斯加群岛附近海域 9 种鱼类肌肉组织中的 OCPs 和 PCBs 进行检测, PCBs 含量范围为 104 ~ 185ng/g(湿重),也认为需限制鱼类食用次数,从而降低患癌风险。以上报道表明了有机污染物在全球海

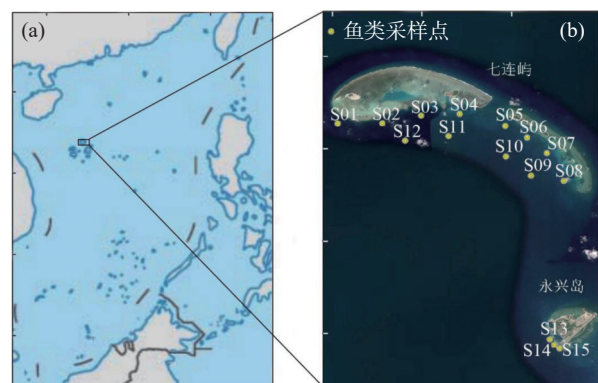
域鱼体内有不同程度的检出,且部分地区需警惕长期食用的致癌风险。

西沙海域位于中国南海西北部,周边环绕的多个发展中国家曾大量使用有机氯农药用于农业生产,该区域也是重要的电子垃圾拆解中心和海上运输枢纽,这些因素是中国南海有机污染物的潜在来源。有机污染物通过地表径流、雨水冲刷和大气沉降等多种途径进入中国南海,进而影响海洋生物群。目前对中国西沙海域污染物的研究对象主要集中于海水和沉积物样品^[17,28-32],鲜有关于中国西沙海域的生物样品污染状况的报道。本文利用气相色谱-质谱法 (GC-MS),检测永兴岛和七连屿海域鱼体内 OCPs、多环芳烃 (PAHs) 和 PCBs 的含量,进而分析其来源,初步评价食用该海域鱼类的生态风险,拟为中国南海远洋生物有机物污染情况提供理论依据。

1 研究区概况

本文研究区域位于海南岛东南向约 180 海里的宣德环礁,具体为宣德环礁内发育的永兴岛和七连屿两个礁盘。宣德环礁位于中国西沙海域东侧(图 1a),其北部为弧形礁盘七连屿,其上发育有 10 个岛屿,南部礁盘由永兴岛和石岛组成^[32]。七连屿的南沙洲与永兴岛相距仅 8 海里,研究区位于宣德环礁北侧。

七连屿位于宣德环礁东北部,由西沙洲、赵述岛等七个岛屿相连而成,位于永兴岛北部,面积约为 1.32km²,渔业资源丰富^[33](图 1b)。永兴岛位于宣德环礁东部,面积约 3.16km²^[34]。



(a) 基于国家测绘地理信息局标准地图服务网站下载的审图号为 GS(2016)1665 的标准地图制作; (b) 基于 Google Earth 地图制作。

图1 中国西沙海域采样站位图

Fig. 1 Sampling stations in Xisha, China.

2 实验部分

2.1 样品采集

2020年10—11月,中国地质调查局广州海洋地质调查局在中国西沙群岛永兴岛和七连屿附近海域,布设海洋生物大面取样站位15个(图1b),包括在七连屿和永兴岛附近海域分别布设12个(图1b中S01~S12)和3个取样站位(图1b中S13~S15)。利用拖网进行鱼类生物取样,共采集了17种鱼类样品。每个站位拖网一次,每次拖网的时间平均为0.5h,拖网速度为3.0~3.5km,每次拖网速度尽量保持恒定。各站位采集的样品在现场进行初步分选后,按照不同种类装进广口塑料瓶或聚乙烯密封袋密封,置于-20℃环境下冷冻保存。海洋生物的样品采集、现场预处理和保存方法参考《海洋调查规范第6部分:海洋生物调查》(GB/T 12763.6—2007)。

2.2 样品信息

本研究共采集鱼类样品17种50条,即每种鱼类捕获2~4条平行样。所有鱼类体长均在15~30cm,体重范围则变化较大,但最大不超过1400g。本研究所采集的鱼类为中国西沙海域常见物种,且为当地居民日常食物,是反映当地鱼类污染情况和生态风险的代表性物种。这些采集鱼类均为暖水性近岸鱼类,广泛分布于印度洋和太平洋沿岸海域,常栖息于珊瑚礁浅海水域。其中棘尾前孔鲀、眼带蓝子鱼和银蓝子鱼为草食性鱼类,主要以藻类为食;黑身蓝子鱼、污色鹦嘴鱼、三色鹦嘴鱼为杂食性鱼类,以藻类、浮游生物和底栖生物为食;其他则为肉食性鱼类,以小鱼、甲壳类、软体动物等为食。这些珊瑚礁鱼类大多色彩独特,常作为观赏鱼。鱼类样品种类、体长及采样站位等详细信息见表1。

2.3 样品处理方法

参考Sun等^[21]的方法分离纯化OCPs和PCBs。主要步骤为:鱼样用清洁海水清洗后称取样品10~20g,取120mL正己烷-丙酮溶液(1:1, V/V)于烧杯中,加入回收率指示物(PCB 30、PCB 65、PCB 204)在65℃恒温水浴条件下进行索氏抽提48h,将提取液旋转蒸发至1.5mL,提取液通过层析柱,用二氯乙烷-正己烷混合溶液(1:1, V/V)注入层析柱中淋滤,收集淋洗液经旋转蒸发和氮气吹扫浓缩至1mL,待测。采用Han等^[35]的方法分离纯化PAHs。主要步骤为:称取鱼类样品50g,取120mL正己烷-丙酮溶液(1:1, V/V)于烧杯中,加入回收率指示物(蔡-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-D₁₂、芘-d₁₂)进行索

氏抽提48h,使用旋转蒸发器浓缩至1.0mL,加入3mL正己烷继续浓缩,重复三次后氮气吹扫至1mL,使用从上至下为无水硫酸钠和硅胶的层析柱对浓缩液进行分离纯化,用二氯乙烷-正己烷混合溶液(1:1, V/V)洗脱层析柱,洗脱液经氮气吹扫至0.05mL,用正己烷定容至1mL,待测。

2.4 实验测试项目与目的

OCPs、PCBs、PAHs三类有机污染物测试项目包括:① OCPs: α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、 δ -HCH、六氯苯、2,4-DDD、2,4-DDE、2,4-DDT、4,4-DDD、4,4-DDE、4,4-DDT、狄氏剂、氯丹、艾氏剂、I-硫丹、异狄氏剂、七氯、灭蚊灵、九氯、氧化氯丹、异狄氏醛、反式环氧七氯、甲氧氯;② PCBs: PCB 18、PCB 28、PCB 44、PCB 49、PCB 52、PCB 70、PCB 82、PCB 101、PCB 105、PCB 114、PCB 118、PCB 128、PCB 138、PCB 151、PCB 153、PCB 156、PCB 170、PCB 171、PCB 177、PCB 180、PCB 183、PCB 187、PCB 191、PCB 194、PCB 195、PCB 209;③ PAHs: 蔡、一甲基蔡、二甲基蔡、二氢苊、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苯并[a]蒽、蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、印并[1,2,3-cd]芘、二苯并[a,h]蒽、苯并[g,h,i]芘。测试方法均为气相色谱-质谱法。OCPs和PCBs所测项目属《斯德哥尔摩公约》禁止使用的有机污染物,PAHs所测项目则被美国环境保护署(US EPA)列为需严格控制的污染物。本文测试项目对中国西沙海域生态环境评价具有重要的指示意义。

2.5 仪器分析测试与主要试剂

采用电离(Electron impact, EI)离子源模式的Agilent 7890A气相色谱-串联7000C质谱(GC-MS/MS)系统(美国Agilent公司)对OCPs和PCBs含量进行测定。

GC-MS/MS分析采用脉冲不分流进样,进样体积为1 μ L。载气为氦气,流速1.3mL/min,进样口温度290℃,离子源温度260℃,色谱柱为HP-5MS(30m \times 0.25mm \times 0.25 μ m,美国Agilent公司)。升温程序:初始温度为80℃保持0.5min,以20℃/min增加至160℃,随后以4℃/min至240℃,保持2min,然后以20℃/min增加至295℃的最终温度,并持续2min。质谱测定方式采用多重离子扫描模式(MRM)。

采用QP2010 Ultra气相色谱-质谱仪(日本Shimadzu公司)对PAHs含量进行测定,采用不分流进样,进样体积2 μ L。载气为氦气,流速1.0mL/min,进样口温度260℃,离子源温度230℃。色谱柱为

表 1 永兴岛—七连屿海域鱼类体型特征及采样点

Table 1 Biological information and sampling sites of fish in Yongxing and Qilianyu islands.

序号	鱼类样品种类	鱼类样品体长 (cm)		鱼类样品质量 (g)		平行样 编号	采样站位 编号
		平均值±标准差	样品体长范围	平均值±标准差	样品质量范围		
1	斑点九棘鲈 <i>Cephalopholis argus</i>	22.03±1.06	20.50 ~ 23.50	192.37±21.58	159.82 ~ 236.03	F1-1 F1-2 F1-3	S10 S12 S15
2	黑鳍粗唇鱼 <i>Hemigymnus melapterus</i>	29.74±1.81	26.40 ~ 32.50	572.35±88.13	456.66 ~ 720.35	F2-1 F2-2 F2-3	S01 S03 S06
3	侧牙鲈 <i>Variola louti</i>	28.24±4.45	21.50 ~ 34.60	484.27±225.6	161.41 ~ 800.74	F3-1 F3-2 F3-3	S07 S06 S03
4	东方胡椒鲷 <i>Plectorhynchus orientalis</i>	31.35±6.73	23.90 ~ 39.80	597.61±461.89	208.07 ~ 1372.36	F4-1 F4-2 F4-3	S12 S08 S12
5	蜂巢石斑鱼 <i>Epinephelus merra</i>	16.85±1.23	15.00 ~ 19.00	72.66±18.37	49.81 ~ 109.25	F5-1 F5-2 F5-3	S08 S12 S08
6	黑边石斑鱼 <i>Epinephelus fasciatus</i>	20.78±2.33	15.70 ~ 23.60	153.94±47.95	62.98 ~ 203.29	F6-1 F6-2 F6-3	S04 S12 S08
7	黄带副鲱鲤 <i>Upeneus sulphureus</i>	23.42±2.12	19.90 ~ 26.80	286.6±86.07	188.48 ~ 447.00	F7-1 F7-2 F7-3	S06 S06 S07
8	红裸颊鲷 <i>Lethrimus rubrioperculatus</i>	24.57±2.86	21.70 ~ 30.20	261.1±97.13	174.51 ~ 443.59	F8-1 F8-2 F8-3	S12 S02 S06
9	黑身蓝子鱼 <i>Siganus punctatissimus</i>	30.16±2.07	27.20 ~ 34.20	603.73±55.29	519.11 ~ 686.02	F9-1 F9-2 F9-3	S09 S09 S02
10	棘尾前孔鲀 <i>Cantherhines dumerilii</i>	28.18±2.34	24.80 ~ 31.40	493.23±146.58	300.88 ~ 704.29	F10-1 F10-2	S15 S09
11	三带副鲱鲤 <i>Parupeneus trifasciatus</i>	20.85±3.54	17.50 ~ 28.50	236.04±143.34	114.91 ~ 577.27	F11-1 F11-2 F11-3	S09 S08 S01
12	三色鹦嘴鱼 <i>Scarus tricolore</i>	25.83±3.84	20.80 ~ 31.90	434.52±200.26	185.01 ~ 762.01	F12-1 F12-2	S04 S15
13	三叶唇鱼 <i>Cheilinus trilobatus</i>	20.62±1.24	18.80 ~ 22.50	189.52±46.79	120.82 ~ 287.57	F13-1 F13-2 F13-3	S02 S08 S04
14	条斑副鲱鲤 <i>Parupeneus barberinus</i>	24.51±2.19	21.50 ~ 27.20	305.17±100.85	196.15 ~ 459.4	F14-1 F14-2 F14-3	S12 S02 S12
15	污色鹦嘴鱼 <i>Scarus sordidus</i>	25.5±1.68	24.00 ~ 27.90	418.26±80.97	350.29 ~ 511.28	F15-1 F15-2 F15-3 F15-4	S11 S14 S01 S11
16	眼带蓝子鱼 <i>Siganus puellus</i>	21.5±1.73	18.40 ~ 23.90	191.04±47.64	129.54 ~ 271.4	F16-1 F16-2 F16-3	S12 S12 S02
17	银蓝子鱼 <i>Siganus argenteus</i>	25.89±2.44	21.00 ~ 29.20	319.09±105.58	148.79 ~ 495.53	F17-1 F17-2 F17-3	S09 S02 S09

DB-17MS(30m×0.25mm×0.25μm, 美国 Agilent 公司)。升温程序: 初始温度 60℃ 保持 1min, 以 15℃/min 升至 110℃ 保持 1min, 再以 20℃/min 升至 180℃, 随后以 2℃/min 升至 203℃, 再以 5℃/min 升至 250℃, 2℃/min 升至 310℃, 保持 2min。测定方式为选择离子监测 (SIM) 方式。

标准品包括: OCPs 标准溶液和 PCBs 标准溶液, 均购自美国 Supleco 公司。PAHs 标准溶液和回收率指示物 PCB 30、PCB 65、PCB 204、萘-d₈、苊-d₁₀、菲-d₁₀、蒽-D₁₂、茛-d₁₂ 均购自美国 Accustandard 公司。正己烷、丙酮、二氯甲烷均为色谱纯, 购自上海安谱公司。

2.6 测试数据质量控制

为保证实验结果的可靠性, 本研究中每组测试 20 个样品以保证质控, 其中包括方法空白、溶剂空白、样品加标、平行样测定。基底加标测定回收率来判断准确度。回收率指示剂所测的回收率分别为: PCB30(89%±11%), PCB65(93%±6%), PCB204(91%±7%), 萘-d₈(84%±12%), 苊-d₁₀(96%±14%), 菲-d₁₀(108%±15%), 蒽-D₁₂(92%±11%), 茛-d₁₂(86%±15%); 曲线校准: 为控制误差进行标准曲线校准, 标准曲线的相关系数≥0.995; 以 20 个样品为一组, 每组加做一个标准溶液(曲线中间含量), 与初始曲线的相对偏差应不大于 20%, 若大于 20%, 标准曲线应重新测定。采用三倍噪声法计算 OCPs、PCBs 和 PAHs 的检出限分别为 0.022~2.88ng/g、0.056~0.54ng/g 和 0.082~0.56ng/g。

3 研究区有机污染物含量与分布特征分析结果

永兴岛和七连屿海域 17 种鱼体内 OCPs、PAHs 和 PCBs 的含量汇总见表 2。其中 OCPs 检出率为 100%, OCPs 含量范围为 2.23~91.57ng/g, 平均值为 32.50ng/g, 中位数为 16.92ng/g。不同种鱼类 OCPs 含量差距较大, 最高值和最低值分别出现在污色鹦嘴鱼和黑鳍粗唇鱼体内。OCPs 中六氯环己烷(HCHs) 和 DDTs 使用量大, 使用范围广, 使用历史长, 对水生生物毒害作用强, 其指示意义重大。HCHs 和 DDTs 在鱼体内的含量范围分别为未检出(ND)~21.27ng/g 和 2.13~37.12ng/g, 含量均值分别为 4.48ng/g 和 15.13ng/g。DDTs 含量普遍高于 HCHs, 可能与其物化性质有关。由于 HCHs 较 DDTs 具更强的生物降解能力和更弱的亲脂性, 因此, HCHs 不

易在生物体内积蓄^[36]。

鱼体内 PAHs 检出率为 98%。PAHs 含量范围为 2.11~31.70ng/g, 平均值为 17.29ng/g, 中位数为 13.34ng/g, 最高值和最低值分别出现在污色鹦嘴鱼和黑鳍粗唇鱼体内。二环芳香物在所有检出物中占比最高, 含量为 1.19~23.25ng/g, 平均值为 10.19ng/g; 三环、六环、四环、五环芳香物含量依次递减, 分别为 3.43ng/g、1.89ng/g、1.88ng/g、1.13ng/g。这一结果与前人在浙江沿海鱼体内^[8] 和永兴岛土壤部分站点^[17] 一致, 二环和三环 PAHs 主要来自石油泄露、化石燃料的低温燃烧和成岩过程, 四环以上 PAHs 则来自燃料高温热解^[37-38]。鱼体内累积低环 PAHs, 推测与化石燃料的中低温燃烧有关。

PCBs 检出率为 100%。PCBs 含量范围为 1.55~54.04ng/g, 平均值为 18.79ng/g, 中位数为 7.61ng/g, 污色鹦嘴鱼 PCBs 总含量最高, 达 54.04ng/g; 黑身蓝子鱼、红裸颊鲷 PCBs 总含量次之, 分别为 52.88ng/g、34.22ng/g; 黑鳍粗唇鱼内 PCBs 总含量最低, 为 1.55ng/g。其中五氯联苯含量最高, 平均值为 5.98ng/g; 七氯联苯、八氯联苯、六氯联苯、十氯联苯、四氯联苯和三氯联苯含量分别为 5.63ng/g、3.52ng/g、2.32ng/g、1.98ng/g、1.68ng/g 和 0.68ng/g, 这一研究结果与 Yang 等^[39] 对中国沿海鱼和贝壳的调查结果相近, 高氯代 PCBs 比低氯代具有更强亲脂性, 因此, 生物体内高氯代(五氯代) 含量要高于低氯代。而更高氯代(十氯代) 含量低, 可能是由于化合物分子体积更大, 难以通过细胞膜而导致低积蓄水平。

三种有机污染物均在污色鹦嘴鱼体内含量最高, 推测与其栖息环境和生活习性有关。污色鹦嘴鱼是一种颜色鲜艳的珊瑚礁鱼类, 主要分布于太平洋暖温带水域, 栖息在岩礁或珊瑚礁区, 具有鹦鹑般的下弯嘴型, 适合刮食珊瑚礁附近藻类。有研究表明, 类似海域珊瑚礁及共生藻类中有机污染物含量较高, 如中国南海涠洲岛珊瑚组织和共生虫黄藻中 PAHs 含量分别为 2487.58±1375.33ng/g、2496.76±979.26ng/g^[4], 据此推测本研究区污色鹦嘴鱼体内有机污染物高含量与其刮食珊瑚礁藻类有关。

4 讨论

4.1 研究区鱼体内有机污染物的组成及来源

4.1.1 鱼体内 OCPs 的组成及来源

本研究中鱼体内 HCHs 的 4 种异构体中, β-HCH 的检出率最高(64%), 其次为 γ-HCH(48%) 和

表 2 永兴岛—七连屿海域鱼体内有机污染物含量水平

Table 2 Concentrations of organic pollutants in fish in Yongxing and Qilianyu islands. Polluted parrotfish (*Scarus sordidus*) had the highest content of OCPs, PAHs and PCBs, which might be related to its habitat and scraping coral reef algae habits.

鱼类样品种类	采样数量 (件)	Σ OCPs(ng/g ww)	Σ PAHs(ng/g ww)	Σ PCBs(ng/g ww)
		平均值, 中位数 (数据范围)	平均值, 中位数 (数据范围)	平均值, 中位数 (数据范围)
斑点九棘鲈 <i>Cephalopholis argus</i>	3	26.81, 39.21(1.41 ~ 39.82)	8.23, 11.61(ND ~ 13.09)	12.23, 7.49(4.55 ~ 24.65)
黑鳍粗唇鱼 <i>Hemigymnus melapterus</i>	3	2.23, 2.36(0.88 ~ 3.44)	2.11, 2.02(0.89 ~ 3.42)	1.55, 1.64(0.99 ~ 2.02)
侧牙鲈 <i>Variola louti</i>	3	18.23, 11.74(10.39 ~ 32.57)	15.20, 12.22(4.14 ~ 29.24)	11.29, 6.89(4.82 ~ 22.17)
东方胡椒鲷 <i>Plectorhynchus orientalis</i>	3	11.65, 14.43(4.83 ~ 15.69)	8.96, 11.18(2.79 ~ 12.9)	10.86, 9.90(5.69 ~ 16.97)
蜂巢石斑鱼 <i>Epinephelus merra</i>	3	24.76, 13.85(1.93 ~ 58.51)	28.14, 30.63(1.20 ~ 52.59)	5.30, 4.85(2.88 ~ 8.18)
黑边石斑鱼 <i>Epinephelus fasciatus</i>	3	5.30, 4.12(3.11 ~ 8.68)	7.10, 6.12(5.68 ~ 9.49)	4.64, 3.57(2.23 ~ 8.13)
黄带副鲷 <i>Upeneus sulphureus</i>	3	46.98, 38.18(17.42 ~ 85.35)	26.23, 27.66(15.60 ~ 35.44)	6.06, 7.04(2.34 ~ 8.80)
红裸颊鲷 <i>Lethrimus rubrioperculatus</i>	3	45.34, 16.57(11.38 ~ 108.05)	16.29, 9.98(7.48 ~ 31.40)	34.22, 7.44(3.57 ~ 91.65)
黑身蓝子鱼 <i>Siganus punctatissimus</i>	3	64.68, 24.77(17.27 ~ 151.99)	16.89, 16.69(14.34 ~ 19.63)	52.88, 18.89(4.52 ~ 135.24)
棘尾前孔鲷 <i>Cantherhines dumerilii</i>	2	24.04, 24.04(16.24 ~ 31.83)	8.77, 8.77(0.63 ~ 16.91)	13.84, 13.84(2.59 ~ 25.09)
三带副鲷 <i>Parupeneus trifasciatus</i>	3	33.74, 15.88(12.90 ~ 72.44)	22.89, 25.19(9.36 ~ 34.11)	23.83, 12.27(7.29 ~ 51.94)
三色鹦嘴鱼 <i>Scarus tricolor</i>	2	31.56, 31.56(9.15 ~ 53.98)	26.08, 26.08(7.70 ~ 44.46)	22.80, 22.80(6.44 ~ 39.17)
三叶唇鱼 <i>Cheilinus trilobatus</i>	3	44.54, 15.77(10.58 ~ 107.28)	26.58, 15.50(2.00 ~ 62.23)	23.85, 12.26(5.05 ~ 54.24)
条斑副鲷 <i>Parupeneus barberinus</i>	3	17.79, 22.08(7.6 ~ 23.69)	14.56, 14.34(13.56 ~ 15.76)	8.24, 7.73(5.09 ~ 11.91)
污色鹦嘴鱼 <i>Scarus sordidus</i>	4	91.57, 88.15(37.91 ~ 152.08)	31.70, 33.17(16.87 ~ 43.60)	54.04, 53.79(39.48 ~ 69.11)
眼带蓝子鱼 <i>Siganus puellus</i>	3	24.52, 26.81(16.20 ~ 30.55)	14.15, 13.13(9.61 ~ 19.72)	8.70, 8.51(7.26 ~ 10.34)
银蓝子鱼 <i>Siganus argenteus</i>	3	15.88, 19.49(8.63 ~ 19.51)	15.35, 12.74(8.13 ~ 25.18)	12.97, 5.02(2.87 ~ 31.03)

注: ND 表示未检出; ww 表示湿重。

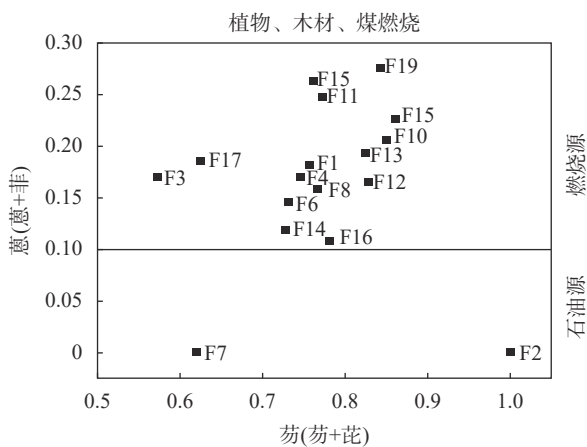
δ -HCH(32%), α -HCH 检出率最低 (16%)。 β -HCH 虽然在 HCHs 中含量较低, 但由于其抗生物分解能力最强^[40], HCHs 的残留时间与 β -HCH 的含量成正比。鱼体内 β -HCH 检出率达 64%, 暗示 HCHs 部分来源于历史残留, 部分源自新近吸收。

DDTs/[双对氯苯基二氯乙烯 (DDE)+双对氯苯基二氯乙烷 (DDD)] 比值, 可应用于判断是否有新 DDTs 类农药输入^[41-43]。若 DDTs/(DDE+DDD)>1, 表明存在新的 DDT 类农药输入^[8]。研究区鱼体内 DDTs/(DDE+DDD) 比值范围为 0.36 ~ 3.73, 平均值为 1.36。在本文研究的鱼类中, 50% 样品的

DDTs/(DDE+DDD)>1。因此, 本文认为 DDTs 在发生生物降解作用的同时, 存在新的 DDTs 类农药输入。傅飘儿等^[44]对西沙海槽 XH-CL16 柱状沉积物的稀土元素特征进行分析, 判断该区域沉积物主要表现为陆源特征, 来自珠江和红河的陆源碎屑可能是西沙海槽区沉积物的主要来源。而中国南部沿海一带水体中的 OCPs 污染较为严重^[45], 陆源 OCPs 经地表径流、海洋洋流和大气沉降等多种形式到达西沙海域。此外, 永兴岛上种植蔬菜由来已久, 永兴岛和七连屿海域鱼体内 OCPs 可能是陆源输入和永兴岛农业种植活动的综合作用。

4.1.2 鱼体内 PAHs 和 PCBs 的组成及来源

PAHs、菲 (PHE) 和蒽 (ANT) 是石油类产品燃烧过程中产生的同分异构体。有研究表明,可根据 PAHs 的组分及结构差异判断其来源^[46-47]。若 $ANT/(ANT+PHE)<0.1$, 说明 PAHs 主要来源于石油类的污染; 若 $ANT/(ANT+PHE)>0.1$, 则说明 PAHs 来自燃烧源的污染^[48]。若 $FL/(FL+PYR)<0.4$ (芴, FL; 芘, PYR), 为典型的石油源污染; 若 $0.4<FL/(FL+PYR)<0.5$, 表明由燃油排放的尾气造成; 若 $FL/(FL+PYR)>0.5$, 说明 PAHs 来源于木柴、煤的不完全燃烧^[46, 49]。本文实验结果 (图 2) 表明, 仅黑鳍粗唇鱼和黄带副鲱鲤的 $ANT/(ANT+PHE)<0.1$, 其余 15 种鱼的 $ANT/(ANT+PHE)>0.1$, 表明 88% 鱼样中的 PAHs 来源于化石燃料燃烧; 所有鱼样的 $FL/(FL+PYR)>0.5$, 说明 PAHs 由植物、木材和煤燃烧造成。汪伟薇等^[17]对永兴岛土壤中 PAHs 的来源分析也证实了这一点。近年来, 永兴岛人为开发活动较强烈, 大范围燃烧化石燃料可能是永兴岛七连屿海域鱼体内 PAHs 的主要来源。



F1—斑点九棘鲈; F2—黑鳍粗唇鱼; F3—侧牙鲈; F4—东方胡椒鲷; F5—蜂巢石斑鱼; F6—黑边石斑鱼; F7—黄带副鲱鲤; F8—红裸颊鲷; F9—黑身蓝子鱼; F10—棘尾前孔鲷; F11—三带副鲱鲤; F12—三色鹦嘴鱼; F13—三叶唇鱼; F14—条斑副鲱鲤; F15—污色鹦嘴鱼; F16—眼带蓝子鱼; F17—银蓝子鱼。

图2 永兴岛—七连屿海域鱼体内多环芳烃来源分析

Fig. 2 Source analysis of PAHs in fish from Yongxing and Qilianyu islands. Fossil fuel combustion might be the main source of PAHs.

海洋环境中 PCBs 主要来源于工业污染和生活污水等点源和面源污染。本文鱼样检测的 6 种指示性 PCBs 中, 五氯联苯占比最大, 推测是由于微生物将高氯代 PCB 降解为低氯代产物所致。

4.2 国内外海域鱼体内有机污染物含量对比分析

本研究区鱼体内 DDTs 含量低于中国浙江和广东沿海、美国索尔顿水域、美国查尔斯顿港口、韩国沿海 (干湿比按 30% 计)、意大利那不勒斯湾、地中海这些沿海水域, 推测是由于本文采样点位于远洋公海远离污染源, 低于阿拉伯海亚丁湾的鲨鱼体内含量, 则与采样点位置和生物营养级同时相关, 高营养级的鲨鱼更易积蓄 DDTs; 约为 Wang 等^[6]在中国南海七连屿 (脂湿比按 4% 计) 所测 DDTs 含量的 20 倍, 推测与采集鱼种有关。Wang 等^[6]采集 4 种鱼类包括两种肉食性鱼类孔雀石斑鱼 (*Cephalopholis argus*) 和金斑鲷 (*Gnathodentex aureolineatus*), 以及另两种草食性鱼类日本刺尾鱼 (*Acanthurus japonicus*) 和条纹外刺鱼 (*Ctenochaetus striatus*), 采集鱼类种类较少, 代表性不强, 且未包含污色鹦嘴鱼等刮食珊瑚礁藻类鱼种。与中国南海涠洲岛和印度喀拉拉邦 Calicut 地区相比, 本研究区 DDTs 含量持平或略高 (表 3)。

目前鲜见关于国内外海域鱼体内 PAHs 的研究, 本文研究区 PAHs 含量低于中国浙江沿海, 推测同样是中国西沙海域远离污染源所致。

本研究区鱼体内 PCBs 含量约为美国查尔斯顿港口、地中海和意大利那不勒斯湾鱼类、阿拉伯海亚丁湾鲨鱼体内含量的 1/10, 推测与周边工业发展水平相关, 而阿拉伯海亚丁湾的鲨鱼体内 PCBs 含量则与其营养级相关; 美国索尔顿水域鱼体内 PCBs 含量约为美国查尔斯顿港口含量的 1/10, 则与其为美国西南部内陆湖, 湖区周边无发达工业有关。与中国南海涠洲岛、中国南海永兴岛、中国南海七连屿和中国南海北部这些相近海域相比, 本研究区 PCBs 约为相近海域的 10 倍, 推测是由于这些研究仅测定 PCBs 在鱼体内的脂重, 而鱼类脂肪含量仅占 4% 左右, 数据存在一定局限性。

总体来看, 中国西沙海域永兴岛—七连屿鱼体内有机污染物含量水平处于国内外海域的低端。

4.3 研究区鱼体内有机污染物生态风险评价

研究区鱼体 DDTs 总量范围为 2.13 ~ 37.12ng/g, 未超欧盟限值 (50ng/g)^[54], 与 US EPA 的 DDTs 总量限定标准 (14.4ng/g) 相比, 有 41.2% 鱼样超标; 参考中国《海洋生物质量》(GB18421—2001) 一类质量标准 (10ng/g) 和二类标准 (100ng/g), 41.2% 鱼样高于一类标准, 但低于二类标准。HCHs 总量大多远低于中国一类标准 (20ng/g) 和欧盟限值 (10ng/g), 仅污

表 3 国内外海域鱼体内有机污染物含量及来源

Table 3 The concentration and source of organic pollutants in fish in domestic and foreign sea. The concentrations of organic pollutants in marine fish in study area were low.

采样海域	采样时间	样品类型	有机污染物含量范围				含量单位	有机污染物来源分析	参考文献
			∑DDTs	∑HCHs	∑PAHs	∑PCBs			
中国浙江沿海	2005 年	海洋贝类、鱼类、虾类	1.5 ~ 94 (∑OCPs)	-	10.4 ~ 140	0.06 ~ 75	ng/g WW	DDTs 主要源自陆源输入	[8]
中国渤海湾	2002 年 5 月、6 月、 9 月	浮游生物、无脊椎动物、鱼类、海鸟	-	-	-	2 ~ 64.5	ng/g WW	-	[22]
中国广东沿海	2007 年 2 月	海洋贝类、鱼类、虾类	1.99 ~ 1400.01	ND	-	ND	ng/g WW	-	[9]
中国南海北部	2013 年 4 月—8 月	金线鱼	2.3 ~ 76.5	-	-	8.3 ~ 228	ng/g LW	DDTs 有新近输入的可能性	[27]
中国南海涠洲岛	2018 年 4 月—5 月	珊瑚礁鱼类	7.7 ~ 401	1.12 ~ 2.61	-	0.87 ~ 19.8	ng/g LW	DDTs、HCHs 和 PCBs 均主要来源于历史残留	[16]
中国南海永兴岛	2012 年 7 月—8 月	鱼类	9.7 ~ 5831	-	-	6.3 ~ 199	ng/g LW	DDTs 主要来源于历史残留, 部分新输入来源于渔船使用的防污涂料	[21]
中国南海七连屿	-	鱼类	16 ~ 31.6	-	-	6.88 ~ 113.2	ng/g LW	DDTs 主要来源于历史残留	[6]
美国索尔顿水域	2001 年 5 月	海洋鱼类	17.1 ~ 239	-	-	2.5 ~ 18.6	ng/g WW	-	[50]
美国查尔斯顿港口及其支流	2014 年	鱼类	0.65 ~ 107.6	-	-	5.02 ~ 232.20	ng/g WW	-	[7]
韩国沿海	1997、1998、 1999 年	贝类	4.4 ~ 422 (∑OCPs)	-	-	9.95 ~ 131.37	ng/g DW	陆源输入	[51]
阿拉伯海亚丁湾	2016、2007、 2018 年	鲨鱼	ND ~ 740	-	-	10.1 ~ 471	ng/g DW	DDTs 来源于新近输入	[52]
印度喀拉拉邦 Calicut 地区	2003 年 4 月—9 月	鱼类	0.10 ~ 10.47 (∑OCPs)	-	-	-	ng/g WW	-	[25]
南极威德尔海	2015 年 12 月— 2016 年 2 月	鱼类	140 ~ 480	9.8 ~ 310.9	-	427 ~ 2425	pg/g FW	-	[11]
地中海	2006 年 6 月	鱼类	763 ~ 5357	-	-	1234 ~ 12327	ng/g LW	-	[53]
意大利那不勒斯湾	2003 年 2 月—7 月	鱼类	ND ~ 2096	-	-	56.8 ~ 4791	ng/g LW	-	[24]
中国西沙海域 永兴岛—七连屿 (本文研究)	2020 年 10 月— 11 月	海洋鱼类	2.13 ~ 37.12	ND ~ 21.27	2.11 ~ 31.70	1.55 ~ 54.04	ng/g WW	DDTs、HCHs 部分源自历史残留, 部分源自新近输入; PAHs 源自燃料高温燃烧后产物; PCBs 源自永兴岛垃圾焚烧	本文研究

注: LW—脂质重; WW—湿重; DW—干重; FW—鲜重; ND—未检出; “-”表示无相关数据或内容; 本文认为湿重等同于鲜重。

色鹦嘴鱼 HCHs 总量 (21.27ng/g) 超出欧盟限值, 但远低于中国海洋生物二类标准 (150ng/g), 食用海产品时应重点关注该类鱼种。鱼体 OCPs 生态风险并不高, 但来源分析显示 OCPs 部分源自新近输入, 建议进一步禁止中国南海周边国家和永兴岛居民使用 OCPs, 警惕鱼体内积蓄 OCPs 进而影响人体健康。

采用等效毒性量 (TEQ) 方法来评估 PAHs 风险,

即 PAHs 的其他化合物相对于苯并芘的潜在致癌风险因子, PAHs 的含量乘以等效毒性系数 (TEF) 得到 TEQ 值, 计算公式为:

$$TEQ = \sum (C_i \times TEF_i) \quad (1)$$

式中: C_i 为某种 PAHs 的含量; TEF_i 为组分 i 的毒性

因子。

TEQ 可用于评估不同生物对人类的潜在致癌风险。本研究采用 US EPA 方法计算生物样品中 PAHs 的等效毒性量 (图 3a)。PAHs 中苯并 [a] 芘、二苯并 [a, h] 蒽的 TEF 值为 1.0, 印并 [1, 2, 3-cd] 芘、苯并 [b] 荧蒽、苯并 [a] 蒽为 0.1, 苯并 [k] 荧蒽为 0.01, 蒽为 0.001。鱼类中 PAHs 的 TEQ 值范围为 0.000457 ~ 1.35ng/g, 其中黑身蓝子鱼的 TEQ 值为最高, 达 1.35ng/g, 污色鹦嘴鱼、红裸颊鲷、三色鹦嘴鱼、蜂巢石斑鱼也有较高的 TEQ 值, 分别为 1.32ng/g、1.05ng/g、0.93ng/g、0.76ng/g。采用 US EPA 的 PAHs 终生癌症风险 (Incremental lifetime cancer risk, ILCR) 评价食用健康风险 [48], 公式为:

$$ILCR = \frac{TEQ \times IR \times EF \times ED \times SF}{BW \times AT} \times 10^{-6} \quad (2)$$

式中: TEQ 为等效毒性量, ng/g; IR 为食物暴露水平, g/d, 按照推荐值 40g/d 计; EF 为暴露频率 (365d/y); ED 为暴露时间 (y), 取 2019 年中国居民平均寿命 77y; SF 为化学致癌物的致癌斜率系数, 经口暴露取值为 7.3(mg/kg)/d; BW 为平均体重 (kg), 按成人体重 70kg 计; AT 为有效致癌时间 (70y×365d/y); 10^{-6} 为转换因子。

本次调查的海洋鱼体内 PAHs 的 ILCR 值与 TEQ 值 (图 3a) 分布模式相近, US EPA 建议的 ILCR 限值为 1.0×10^{-6} [55, 56]。蜂巢石斑鱼 (3.49×10^{-6})、红裸颊鲷 (4.82×10^{-6})、黑身蓝子鱼 (6.21×10^{-6})、三色鹦嘴鱼 (4.26×10^{-6})、三叶唇鱼 (1.37×10^{-6})、污色鹦嘴鱼 (6.06×10^{-6})、银蓝子鱼 (1.63×10^{-6}) 的 ILCR 值均超过限值。表明上述鱼体内的 PAHs 对人体健康存在风险, 不建议长期食用。物质来源解析显示 PAHs 来自燃烧源, 需减少永兴岛化石燃料燃烧, 建议开发海洋能等清洁能源, 从而降低 PAHs 生态风险。

PCBs 同族体中的 12 种单体毒性比其他同分异构体强, 被称为“二噁英类 PCBs”。根据 WHO 推荐用于人类健康危险评价的二噁英类 PCBs 的 TEF 值计算鱼类的 TEQ 值 (图 3b), 其中 PCB 118 的 TEF 值为 0.0001, PCB 105、PCB 114、PCB 156 为 0.0005, PCB 180 为 0.00001 [57]。研究区结果表明, 鱼类的 TEQ 值范围为 0.0785 ~ 3.58pg/g, 其中黑身蓝子鱼 (3.58pg/g) 和污色鹦嘴鱼 (2.63pg/g) 的 TEQ 值较高, 鱼体内 PCBs 的 TEQ 值均低于欧盟水产品 TEQ 限值 (4pg/g) [58]。可见研究区鱼体内 PCBs 生态风险低, 但已接近限值, 需引起重视。

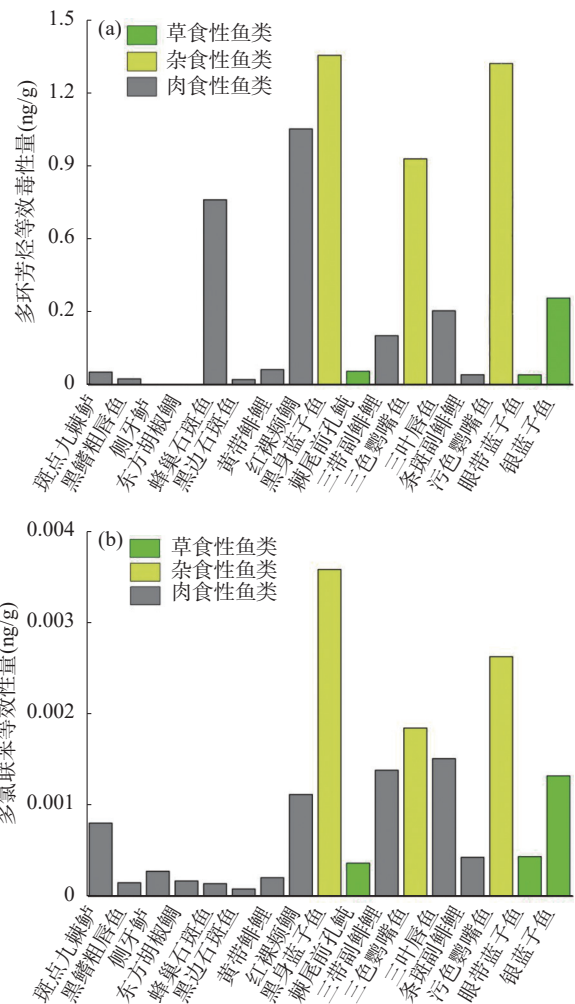


图3 永兴岛—七连屿海域鱼体内 (a)PAHs 的 TEQ 值和 (b)PCBs 的 TEQ 值

Fig. 3 (a) The TEQ value of PAHs and (b) the TEQ value of PCBs in fish from Yongxing and Qilianyuan islands. The ecological risks of PCBs in fish were low.

5 结论

利用气相色谱-质谱法对中国西沙海域永兴岛—七连屿海域 17 种 50 条鱼体内 OCPs、PAHs 和 PCBs 的含量进行测定。结果表明研究区 DDTs 和 PAHs 含量低于国内外海域, 推测与研究区远离污染源有关, PCBs 含量约为欧美国家海域的 1/10; 来源解析显示 OCPs 部分源自新近输入, 结合前人对中国南海西沙海域沉积物物源的研究, 推测研究区 OCPs 为陆源输入和永兴岛农业种植活动的综合作用, PAHs 主要为燃烧源, PCBs 则可能来源于局部工业活动; 生态风险评价显示, 研究区鱼体内 OCPs 和 PCBs 均无生态风险, 但包括蜂巢石斑鱼在内的 7 种鱼体内 PAHs 的终生癌症风险 ILCR 值超过 US

EPA 限值, 揭示长期食用这些鱼类存在潜在致癌风险。

本研究为低纬度热带海域珊瑚礁鱼体内有机污染物生物地球化学行为提供了基础数据, 同时为中国西沙海域生态环境质量评价提供依据。但仅采集鱼类样品, 未能采集鸟类和贝类等其他生物样品, 未

来将对有机污染物在西沙海域生态系统中的传递、放大、富集作用开展深入研究。

致谢: 中国地质调查局广州海洋地质调查局陈梅高级工程师和张江勇教授级高级工程师对本文提出建设性修改意见, 在此致以诚挚的谢意。

Concentration and Distribution of Organic Pollutants in Fish of Yongxing and Qilianyu Islands, Xisha, China

YAO Huimin^{1,2}, LU Tianqi¹, ZHONG Yixin², XUN Kanyu², YAN Qiaoli², HUANG Lei^{1*}

(1. Sanya Institute of South China Sea Geology, Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Sanya 572025, China;

2. Changsha Natural Resources Comprehensive Survey, China Geological Survey, Changsha 410600, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The concentrations of organic pollutants in fish in Xisha Sea area of China were low.
- (2) OCPs in fish in Yongxing and Qilianyu islands were partly derived from recent inputs, while PAHs mainly came from combustion sources, PCBs might be related to local industrial activities.
- (3) OCPs and PCBs might not pose ecological risks, and incremental lifetime cancer risk (ILCR) index of PAHs in only several fishes such as the spotted parrotfish (*Scarus sordidus*) exceeded the standard recommended by the United States Environmental Protection Agency (US EPA).

ABSTRACT: Organic pollutants were widely detected in marine fish in global oceans, and long-term consumption can pose certain health risks to humans. To study the pollution characteristics, 50 fish were collected in Xisha, China, in which Organochlorine pesticides (OCPs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) were determined by GC-MS. It was found that OCPs, PAHs and PCBs concentrations in fish ranged from 2.23-91.57ng/g ww, 2.11-31.70ng/g ww and 1.55-54.04ng/g ww, respectively. The ratios of DDTs/(DDE+DDD) > 1 in 50% of fish. The ratio of ANT/(ANT+PHE) > 0.1 in 88% of fish and the ratio of FL/(FL+PYR) > 0.5 in 100% of fish. Using the ILCR model to evaluate the ecological risk of fish, the ILCR values of organic pollutants in most fish were below 1×10^{-6} . The BRIEF REPORT is available for this paper at <http://www.ykcs.ac.cn/en/article/doi/10.15898/j.ykcs.202304280057>.

KEY WORDS: Xisha sea China; marine fish; organic pollutants; gas chromatography-mass spectrometry; content characteristics; source analysis; risk evaluation

BRIEF REPORT

Significance: OCPs, PAHs and PCBs pose a serious threat to human health and sustainable development due to their persistence, bioaccumulation and toxicity, and have attracted great attention worldwide for decades. Although organic pollutants have been banned for many years, they can still be widely detected in organisms near the coast of China and the United States, Antarctica, and the abyss. In order to reduce and prevent organic pollutants, the

Ministry of Ecology and Environment and six other departments have released the “Key Control New Pollutant List (2023 Edition)” which still includes OCPs and PCBs. According to statistics from the Food and Agriculture Organization of the United Nations, fish catching in the South China Sea accounts for about 12% of global catches, which is an important protein source for the approximately 300 million coastal countries’ residents (https://m.thepaper.cn/baijiahao_24290238) indicating that the determination and analysis of organic pollutants in fish are of great significance. Xisha is located in the northwest of the South China Sea (SCS), surrounded by multiple developing countries that have extensively used organochlorine pesticides for agricultural production. It is also an important center for electronic waste disposal and a maritime transportation hub, and these factors are potential sources of organic pollutants in the SCS. Organic pollutants enter the SCS through surface runoff, rainwater erosion and atmospheric deposition, thereby affecting marine biota. The marine organisms in Xisha, are rich and diverse. Currently, research on pollutants in Xisha, mainly focuses on seawater and sediment samples^[17,28-32], which cannot represent the pollution status of marine biota. Therefore, bioaccumulation of organic pollutants in marine organisms from Xisha, is urgently needed for risk evaluation.

Methods: OCPs, PAHs and PCBs were determined by GC-MS in marine fish. 50 fish were collected, including the honeycomb grouper (*Epinephelus merra*), red bare cheeked bream (*Lethrinus rubrioperculatus*), and black bodied bluefish (*Siganus punctatissimus*)-17 species of fishes. The ratio of DDTs/[dichlorophenyl dichloroethylene (DDE)+dichlorophenyl dichloroethane (DDD)] was used to determine the source of dichlorophenyltrichloroethane (DDTs), the ratio of anthracene (ANT)/[ANT+phenanthrene (PHE)] and fluorene (FL)/[FL+pyrene (PYR)] was used to determine the source of PAHs, and the lifelong cancer risk (ILCR) model was used for ecological risk assessment of fish.

Data and Results: OCPs, PAHs and PCBs concentrations in fish ranged from 2.23-91.57ng/g ww, 2.11-31.70ng/g ww and 1.55-54.04ng/g ww, respectively, average concentrations were 32.50ng/g ww, 17.29ng/g ww and 18.79ng/g ww, respectively, and median concentrations were 16.92ng/g ww, 13.34ng/g ww and 7.61ng/g, respectively. The DDTs concentrations in coastal fish of the United States and Europe ranged from 0.65-107.6ng/g ww, and 763-5357ng/g ww, respectively. The PAHs concentrations in coastal fish in Zhejiang, China ranged from 10.4-140ng/g ww. The PCBs concentrations in fish collected from Mediterranean, Italian coast and the Charleston Harbor in the United States ranged from 1234-12327ng/g lw, 56.8-4791ng/g lw, and 5.02-232.20ng/g ww, respectively. DDTs PCBs and PAHs of the study area were at the lower end of the global range.

DDTs/(DDE+DDD) were used to determine the source of DDTs, and the ratios of DDTs/(DDE+DDD) were >1 in 50% of fish. The ratio of ANT/(ANT+PHE)>0.1 indicated that PAHs were the combustion source, while the ratio ANT/(ANT+PHE)<0.1 indicated that PAHs were the petroleum source. The ratio of ANT/(ANT+PHE) was >0.1 in 88% of fish, indicating that PAHs originated from fossil fuel combustion. The sources of PCBs might be related to local industrial activities on Yongxing Island. The ecological risk assessment showed that the ecological risk of OCPs and PCBs in fish was low, but the ILCR values of PAHs in honeycomb grouper (*Epinephelus merra*, 3.49), red bare cheeked bream (*Lethrinus rubrioperculatus*, 4.82), black bodied bluefish (*Siganus punctatissimus*, 6.21), tricolor parrotfish (*Scarus tricolor*, 4.26×), cloverleaf lip fish (*Cheilinus trilobatus*, 1.37), dirty colored parrotfish (*Scarus sordidus*, 6.06), and silver bluefish (*Siganus argenteus*, 1.63) exceeded the standard recommended by the US EPA.

参考文献

- [1] Salem D M S A, El Sikaily A, El Nemr A. Organochlorines and their risk in marine shellfish collected from the Mediterranean coast[J]. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 2014, 40(2): 93–101.
- [2] Lorenzo M, Campo J, Morales Suárez-Varela M, et al. Occurrence, distribution and behavior of emerging persistent organic pollutants (POPs) in a Mediterranean wetland protected area[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 646: 1009–1020.

- [3] 田芹,佟玲,安子怡,等. 沉积物中多环芳烃、有机氯农药和多氯联苯成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试, 2022, 41(3): 511–520.
Tian Q, Tong L, An Z Y, et al. Development of certified reference materials of polycyclic aromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 511–520.
- [4] 史敬文,张瑞杰,韩民伟,等. 北部湾涠洲岛珊瑚礁区多环芳烃污染特征研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(4): 1802–1811.
Shi J W, Zhang R J, Han M W, et al. Pollution characteristics and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in multi-environmental media in coral reef regions of Weizhou Island, Beibu Gulf[J]. *China Environmental Science*, 2023, 43(4): 1802–1811.
- [5] 刘亚雯,李有绅,杨忆菁,等. 海洋环境中持久性有机污染物的生物累积研究进展[J]. 生态毒理学报, 2022, 17(6): 14–31.
Liu Y W, Li Y S, Yang Y Q, et al. Bioaccumulation and trophic magnification of persistent organic pollutants in marine environment[J]. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 2022, 17(6): 14–31.
- [6] Wang Q L, Xie C M, Long C Y, et al. Bioaccumulation and biomagnification of polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyltrichloroethane in biota from Qilianyu Island, South China Sea[J]. *Toxics*, 2022, 10(6): 324.
- [7] Fair P A, White N D, Wolf B, et al. Persistent organic pollutants in fish from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: A risk assessment[J]. *Environmental Research*, 2018, 167: 598–613.
- [8] 方杰. 浙江沿海沉积物和海洋生物中持久性有机污染物及重金属的分析与研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 1-196.
Fang J. Persistent organic pollutants and heavy metals in surface sediments and marine organisms from coastal areas of Zhejiang Province[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007: 1-196.
- [9] 秦春艳. 广东沿海海洋生物体内有毒物质的生物积累与污染评价[D]. 广州: 华南师范大学, 2007: 1-112.
Qin C Y. Study of bioaccumulation and evaluation on pollutions in marine organisms from the coast site along Guangdong Province[D]. Guangzhou: South China Normal University, 2007: 1-112.
- [10] Strobel A, Schmid P, Segner H, et al. Persistent organic pollutants in tissues of the white-blooded Antarctic fish *Champsocephalus gunnari* and *Chaenocephalus aceratus*[J]. *Chemosphere*, 2016, 161: 555–562.
- [11] Strobel A, Schmid P, Burkhardt-Holm P, et al. Persistent organic pollutants in red- and white-blooded high Antarctic notothenioid fish from the remote Weddell Sea[J]. *Chemosphere*, 2018, 193: 213–222.
- [12] Lana N B, Berton P, Covaci A, et al. Fingerprint of persistent organic pollutants in tissues of Antarctic notothenioid fish[J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 499: 89–98.
- [13] Jamieson A J, Malkocs T, Piertney S B. et al. Bioaccumulation of persistent organic pollutants in the deepest ocean fauna[J]. *Nature Ecology & Evolution*, 2017, 1: 1–4.
- [14] O'Driscoll K, Mayer B, Ilyina T, et al. Modelling the cycling of persistent organic pollutants (POPs) in the North Sea system: Fluxes, loading, seasonality, trends[J]. *Journal of Marine Systems*, 2013, 111-112: 69–82.
- [15] 郝青. 持久性有机污染物在南海海域鱼体中的富集特征及人体饮食暴露风险[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014: 1-103.
Hao Q. Persistent organic pollutants in marine fish from South China Sea: Levels, bioaccumulation and human dietary exposure assessment[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2014: 1-103.
- [16] 丁洋. 涠洲岛珊瑚礁鱼类中 OCPs, PCBs 和 OPEs 生物积累的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2019: 1-148.
Ding Y. Bioaccumulation of OCPs, PCBs and OPEs in coral reef fish from Weizhou Island[D]. Xining: Guangxi University, 2019: 1-148.
- [17] 汪伟薇,孙毓鑫,徐向荣. 西沙永兴岛土壤中多环芳烃的分布特征及来源[J]. 生态科学, 2021, 40(5): 1–7.
Wang W W, Sun Y X, Xu X R. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from Yongxing Island, Xisha Archipelago[J]. *Ecological Science*, 2021, 40(5): 1–7.
- [18] 周涛,韩彬,徐亚岩,等. 南中国海海水中有有机氯农药和多氯联苯的含量及分布特征[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 90–95.
Zhou T, Han B, Xu Y Y, et al. Concentrations and distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in seawaters of the South Sea[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(1): 90–95.
- [19] Ael E V, Covaci A, Das K, et al. Factors influencing the bioaccumulation of persistent organic pollutants in food webs of the Scheldt Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 11221–11231.
- [20] 曹磊,韩彬,郑立,等. 桑沟湾水体中有机氯农药和多氯联苯的浓度水平及分布特征[J]. 海洋科学, 2011, 35(4): 44–50.
Cao L, Han B, Zheng L, et al. Concentrations and distribution characteristics of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in seawaters of the Sanggou Bay[J]. *Marine Science*, 2011, 35(4): 44–50.

- [21] Sun Y X, Hao Q, Xu X R, et al. Persistent organic pollutants in marine fish from Yongxing Island, South China Sea: Levels, composition profiles and human dietary exposure assessment[J]. *Chemosphere*, 2014, 98: 84–90.
- [22] Wan Y, Hu J, Zhang K, et al. Trophodynamics of polybrominated diphenyl ethers in the marine food web of Bohai Bay, North China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(4): 1078–1083.
- [23] Perugini M, Cavaliere M, Giammarino A, et al. Levels of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in some edible marine organisms from the Central Adriatic Sea[J]. *Chemosphere*, 2004, 57(5): 391–400.
- [24] Naso B, Perrone D, Ferrante M C, et al. Persistent organic pollutants in edible marine species from the Gulf of Naples, Southern Italy[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 343(1-3): 83–95.
- [25] Sankar T V, Zynudheen A A, Anandan R, et al. Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(4): 583–590.
- [26] Hardell S, Tilander H, Welfinger-Smith G, et al. Levels of polychlorinated biphenyls (PCBs) and three organochlorine pesticides in fish from the Aleutian Islands of Alaska[J]. *PLoS ONE*, 2010, 5(8): e12396.
- [27] Hao Q, Sun Y X, Xu X R, et al. Geographical distribution and risk assessment of persistent organic pollutants in golden threads (*Nemipterus virgatus*) from the Northern South China Sea[J]. *Ecotoxicology*, 2015, 24: 7–8.
- [28] 黄磊, 李芊, 徐向荣, 等. 西沙群岛海域表层海水中微塑料的组成与分布特征[J]. *科学通报*, 2020, 65(24): 2627–2635.
Huang L, Li Q, Xu X R, et al. Composition and distribution of microplastics in the surface seawater of Xisha Islands[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2020, 65(24): 2627–2635.
- [29] 周静, 杨东, 彭子成, 等. 西沙海域海水中溶解态重金属的含量及其影响因子[J]. *中国科学技术大学学报*, 2007, 37(8): 1036–1041.
Zhou J, Yang D, Peng Z C, et al. The concentrations of dissolved heavy metals in Xisha waters and their influential factors[J]. *Journal of University of Science and Technology of China*, 2007, 37(8): 1036–1041.
- [30] 徐阁, 王德鸿, 王诗文, 等. 西沙永兴岛附近海域沉积物的环境质量评价[J]. *海洋学报*, 2022, 44(1): 137–146.
Xu G, Wang D H, Wang S W, et al. Evaluation on sediments quality around the Yongxing Island of Xisha[J]. *Haiyang Xuebao*, 2022, 44(1): 137–146.
- [31] 贺仕昌, 蔚广鑫, 王德鸿, 等. 七连屿海域表层海水及沉积物重金属环境质量评估[J]. *应用海洋学学报*, 2020, 39(2): 246–252.
He S C, Wei G X, Wang D H, et al. Environmental quality assessment of heavy metals in the surface seawater and sediments around Qilianyu Island[J]. *Application Oceanology*, 2020, 39(2): 246–252.
- [32] Chen Q, Liu X, Xu L, et al. High levels of methylmercury in guano and ornithogenic coral sand sediments on Xisha Islands, South China Sea[J]. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, 2012, 63(2): 177–188.
- [33] 李元超, 陈石泉, 郑新庆, 等. 永兴岛及七连屿造礁石珊瑚近 10 年变化分析[J]. *海洋学报*, 2018, 40(8): 97–109.
Li Y C, Chen S Q, Zheng X Q, et al. Analysis of the change of hermatypic corals in Yongxing Island and Qilian Island in nearly a decade[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(8): 97–109.
- [34] 李学杰, 王大伟, 吴时国, 等. 三沙海底峡谷识别与地貌特征分析[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2017, 37(3): 28–36.
Li X J, Wang D W, Wu S G, et al. Geomorphology of Sansha canyons: Identification and implication[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2017, 37(3): 28–36.
- [35] Han M W, Zhang R J, Yu K F, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in corals of the South China Sea: Occurrence, distribution, bioaccumulation, and considerable role of coral mucus[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121299.
- [36] Minh T B, Watanabe M, Nakata H, et al. Contamination by persistent organochlorines in small cetaceans from Hong Kong coastal water[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1999, 39(1-12): 383–392.
- [37] Mai B X, Fu H M, Sheng G Y, et al. Chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbons in riverine and estuarine sediments from Pearl River Delta, China[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 117(3): 457–474.
- [38] Mai B X, Qi S H, Zeng E Y, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal region off Macao, China: Assessment of input sources and transport pathways using compositional analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(21): 4855–4863.
- [39] Yang N Q, Matsuda M, Kawano M, et al. PCBs and organochlorine pesticide (OCPs) in edible fish and shellfish from China[J]. *Chemosphere*, 2006, 63: 1342–1352.
- [40] Hong H S, Xu L J, Zhang L, et al. Environment fate and

- chemistry of organic pollution in the sediment of Xiamen and virtoria harbours[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31: 229–236.
- [41] Hitch R K, Day H R. Unusual persistence of DDT in some western USA soils[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1992, 48(2): 259–264.
- [42] Pereira W E, Hostettler F D, Rapp J B, et al. Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbon in sediments along a contamination gradient from a point-source in San Francisco Bay, California[J]. *Marine Environmental Research*, 1994, 41(3): 299–314.
- [43] Chau K W. Persistent organic pollution characterization of sediments in Pearl River Estuary[J]. *Chemosphere*, 2006, 64: 1545–1549.
- [44] 傅飘儿, 庄畅, 刘坚, 等. 南海西沙海槽 XH-CL16 柱状沉积物稀土元素特征及其物源[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2015, 35(4): 63–71.
Fu P E, Zhuang C, Liu J, et al. Rare earth elements geochemistry and provenance of the sediments from core XH-CL16 in the Xisha Trough, South China Sea[J]. *Marine Geology and Quaternary Geology*, 2015, 35(4): 63–71.
- [45] 罗慧, 王新红, 汤丽, 等. 中国部分沿海海域水体中溶解态有机氯农药和多氯联苯的残留分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(1): 115–120.
Luo H, Wang X H, Tang L, et al. Distributions of dissolved organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in China coastal waters[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(1): 115–120.
- [46] Yunker M B, Macdonald R W, Vingarzan R, et al. PAHs in the Fraser River Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33(4): 489–515.
- [47] Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and mussels of the western Mediterranean Sea[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, 17(5): 765–776.
- [48] 邝伟明, 林彩, 林辉, 等. 南海海洋生物体内多环芳烃污染特征及风险评价[J]. *环境保护科学*, 2021, 47(4): 127–132.
Kuang W M, Lin C, Lin H, et al. Characteristics and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from South China Sea[J]. *Environmental Protection Science*, 2021, 47(4): 127–132.
- [49] 罗孝俊. 珠江三角洲河流、河口和邻近南海海域水体、沉积物中多环芳烃与有机氯农药研究[D]. 广州: 中国科学院研究生院(广州地球化学研究所), 2004: 1–114.
- Luo X J. Research on polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in rivers, estuaries and adjacent South China Sea waters and sediments in the Pearl River Delta[D]. Guangzhou: Graduate School of Chinese Academy of Sciences (Guangzhou Institute of Geochemistry), 2004: 1–114.
- [50] Rieddel R, Schlenk D, Frank D. Analyses of organic and inorganic contaminants in Salton Sea fish[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 44(5): 403–411.
- [51] Kim S K, Oh J R, Shim W J, et al. Geographical distribution and accumulation features of organochlorine residues in bivalves from coastal areas of South Korea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45(1): 268–279.
- [52] Boldrocchi G, Monticelli D, Omar Y M, et al. Trace elements and POPs in two commercial shark species from Djibouti: Implications for human exposure[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 637–648.
- [53] Storelli M M, Losada S, Marcotrigiano G O, et al. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide contamination signatures in deep-sea fish from the Mediterranean Sea[J]. *Environmental Research*, 2009, 109: 851–856.
- [54] Binelli A, Provini A. POPs in edible clams from different Italian and European markets and possible human health risk[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2003, 46: 879–886.
- [55] 朱丹尼, 周长松, 李军, 等. 西南典型地下河系统无机-有机指标特征及健康风险评价[J]. *岩矿测试*, 2022, 41(3): 463–475.
Zhu D N, Zhou C S, Li J, et al. Inorganic-organic characteristics and health risk assessment of typical underground river system in Southwest China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2022, 41(3): 463–475.
- [56] 李丽君, 王海娇, 马健生. 下辽河平原地下水中挥发性有机物的污染特征及健康风险评价[J]. *岩矿测试*, 2021, 40(6): 930–943.
Li L J, Wang H J, Ma J S. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds in groundwater in the lower Liaohe River Plain[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2021, 40(6): 930–943.
- [57] Berg M, Birnbaum L, Bosveld A T C, et al. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife[J]. *Environmental Health Perspectives*, 1999, 106(12): 775–792.
- [58] Lundebye A K, Berntssen M H G, Lie Ø, et al. Dietary uptake of dioxins (PCDD/PCDFs) and dioxin-like PCBs in Atlantic salmon (*Salmo salar*) [J]. *Aquaculture Nutrition*, 2004, 10(3): 199–207.